

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 03-231974

(43) Date of publication of application : 15.10.1991

(51) Int.Cl. C09D 11/00
C09D 11/02

(21) Application number : 02-026106 (71) Applicant : CANON INC

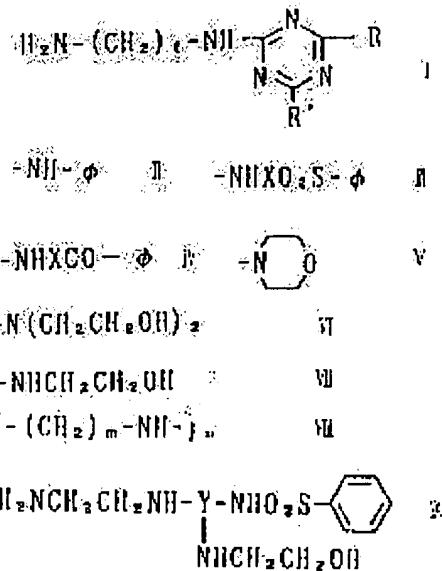
(22) Date of filing : 07.02.1990 (72) Inventor : SAKAEDA TAKESHI
YAMAMOTO TAKAO
YAMAMOTO MAYUMI

(54) RECORDING LIQUID

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a recording liquid capable of giving printed images improved in indoor discoloration resistance on coated paper, containing a dye in which at least one sulfonic acid group in the molecule is combined with a specific compound into a salt.

CONSTITUTION: The objective recording liquid can be obtained by incorporating (A) the total amount of ink with (B) 0.1-20 (pref. 0.3-10)wt.% of a dye in which at least one sulfonic acid group in the molecule is combined with a compound of formula I [I is 2-6; R is of formula I-VII (X is formula VIII; m is 2-6; n is 0 or 1; (is unsubstituted or substituted phenyl group) or group selected from -Cl, -NH₂ and -OH] [e.g. of formula IX (Y is triazine)] into a salt.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-231974

⑬ Int. Cl. 5

C 09 D 11/00
11/02

識別記号

P S Z
P T F

庁内整理番号

6917-4 J
6917-4 J

⑭ 公開 平成3年(1991)10月15日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 記録液

⑯ 特 願 平2-26106

⑰ 出 願 平2(1990)2月7日

⑱ 発明者 栗田 純 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 ⑲ 発明者 山本 高夫 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 ⑳ 発明者 山本 真由美 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 ㉑ 出願人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 ㉒ 代理人 弁理士 吉田 勝廣

印月 栗田

又は置換フェニル基を表す)

C群 : -Cl、-NH₂ 又は-OH)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は記録液(以下単にインクという)、とりわけインクジェット記録用インクに関し、更に詳しくは特に室内変色性の改良された画像を与える水性インクに関する。

(従来の技術)

従来、万年筆、フェルトペン等のインク及びインクジェット記録用のインクとしては、水溶性染料を水性媒体中に溶解した水性インクが使用されており、これらの水性インクにおいてはペン先やインク吐出ノズルでのインクの目詰りを防止するべく一般に水溶性有機溶剤が添加されている。

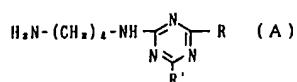
これらの従来のインクにおいては、十分な濃度の画像を与えること、ペン先やノズルでの目詰りを生じないこと、被記録材上での乾燥性が良いこと、滲みが少ないと、保存安定性に優れること、特に熱エネルギーを利用するインクジェット

1. 発明の名称

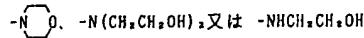
記録液

2. 特許請求の範囲

(1) 染料及び液媒体を含む記録液において、前記染料として、分子中のスルホン酸基の少なくとも1つが下記一般式(A)で表される化合物と造塩している染料を含有することを特徴とする記録液。



{但し式中の ℓ は2~6の整数を表し、Rは下記B群から選ばれる基を表し、R'は下記B群及びC群から選ばれる基を表す。

B群 : -NH-φ、-NHXO₂S-φ、-NHXCO-φ、

(Xは $-\left(\text{CH}_2\right)_n-\text{NH}-$ を表し、ここでmは2~6の整数を、nは0又は1の数を表し、φは未置換

方式では耐熱性に優れること等が要求され、又、形成される画像が十分な耐光性及び耐水性等を有することが要求されている。

前記種々の要求性能のうちで特に形成される画像の耐久性が重要である。画像の耐久性としては従来は主として直射日光や各種照明光による褪色が問題視され、これらの褪色の問題は耐光性に優れた染料の選択によって解決が図られてきた。

(発明が解決しようとしている問題点)

しかしながら最近ではこれらの中高照度下における褪色に加えて、室内環境における画像の変褪色の問題がクローズアップされてきた。

この変褪色の問題は、直射日光の当らない室内でも進行し、又、画像を形成する為の被記録材の種類によっても変褪色が促進されることが明らかになった。

特にインクの発色性、鮮明性、解像性等の画像品質を高める為に、紙等の基材上に顔料とバインダーとを含むインク受容層を形成したいわゆるコート紙の場合には、普通紙の場合には問題が少

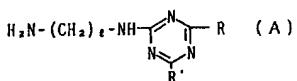
ないインクであっても著しく変褪色を生じ、この問題は単に耐光性の良好な染料の選択では解決出来ないものであった。

従って本発明の目的は、前述の如き一般の要求性能を満たすと共に、更にコート紙上においても変褪色の問題を生じない画像を与えることが出来るインクを提供することである。

(問題点を解決する為の手段)

上記目的は以下の本発明によって達成される。

即ち、本発明は、染料及び液媒体を含む記録液において、前記染料として、分子中のスルホン酸基の少なくとも1つが下記一般式(A)で表される化合物と造堿している染料を含有することを特徴とするインクである。



{但し式中の ℓ は 2 ~ 6 の整数を表し、R は下記
B 群から選ばれる基を表し、 R' は下記 B 群及び
C 群から選ばれる基を表す。

3

4

B群: $-\text{NH}-\phi$, $-\text{NHXO-S-}\phi$, $-\text{NIIIXCO-}\phi$,
 $-\text{N}(\text{O})\text{O}$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 又は $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
(Xは $[-(\text{CH}_2)_m-\text{NH-}]_n$ を表し、ここでmは2~6の整数を、nは0又は1の数を表し、 ϕ は未置換又は置換アーチル基を意味)

C 群 : -C1 -NH₂, 又如 -OH }

(作用)
本発明によれば、インクの染料として、上記の染料を使用することにより、コート紙上での変褪色の少ない画像を与えるインクが提供される。

(好ましい寒旅態様)

次に好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

本発明を主として特徴づける前記一般式（A）
で表される化合物の好ましい具体例としては、例
えば、下記のNo.1～10の化合物が挙げられる。

No. 1

$$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\underset{\text{I}}{\text{Y}}-\text{NHO}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$$

$$\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$$

No. 6

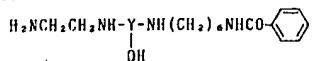
$$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}-\text{Y}-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$$

No. 7

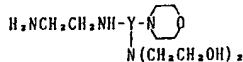
No. 8

$$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{Y}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$$

No. 9



No. 10



但し上記式中の Y は  を表す。

又、本発明で使用する染料は上記一般式 (A) の化合物と造塩する染料であり、例えば、従来のインクジェット用インク用の染料として知られている各種の酸性染料、直接染料、反応染料等の如く分子中に少なくとも 1 つのスルホン酸基又はそれらの塩の基等を有している染料がいずれも使用可能である。

以上的一般式 (A) で表される化合物と染料との造塩は、例えば、次の如くして行われる。

先ず、スルホン酸基を有する染料を水溶液とし、これに硫酸を加えて染料を沈澱させ、沈澱物を濾取し、必要に応じてこの操作を繰り返し、染料分子中のスルホン酸基を H 型 ($-\text{SO}_3\text{H}$) に変換す

る。又はこれに代えて強酸性イオン交換樹脂を用いて H 型にしてもよい。これらを水中に分散させ、前記一般式 (A) の化合物の計算量を添加する。更に苛性ソーダを中和点まで加え、残りのスルホン酸基をナトリウム塩の形にすることにより造塩が完了する。苛性ソーダに代えて他の塩基を用いることにより他の所望の塩の型にすることも出来る。

本発明のインクにおける上記染料の使用量については特に制限するものではないが、一般的にはインク全重量の 0.1 ~ 2.0 重量%、好ましくは 0.3 ~ 1.0 重量%、より好ましくは 0.5 ~ 6 重量% を占める量が好適である。

本発明のインクに使用するに好適な水性媒体は、水又は水と水溶性有機溶剤との混合溶媒であり、特に好適なものは水と水溶性有機溶剤との混合溶媒であって、水溶性有機溶剤としてインクの乾燥防止効果を有する多価アルコールを含有するものである。又、水としては、種々のイオンを含有する一般的の水ではなく、脱イオン水を使用するの

が好ましい。

水と混合して使用される水溶性有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブロピルアルコール、イソブロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-ペンタノール等の炭素数 1 ~ 5 のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレンジリコール、ポリブロピレンジリコール等のポリアルキレンジリコール類；エチレンジリコール、プロピレンジリコール、ブチレンジリコール、トリエチレンジリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレンジリコール、ジエチレンジリコール等のアルキレン基が 2 ~ 6 個の炭素原子を含むアルキレンジリコール類；グリセリン；エチレンジリコールモノメチル（又はエチル）エー

テル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；トリエチレングリコールジメチル（又はエチル）エーテル、テトラエチレングリコールジメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級ジアルキルエーテル類；スルホラン、N-メチル-2-ビロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。

これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル、N-メチル-2-ビロリドン等の含窒素複素環式ケトンが好ましいものである。多価アルコール類は、インク中の水が蒸発し染料が析出することに基づくノズルの詰り現象を防止する為の湿润剤としての効果が大きい為好ましいものである。

又、本発明のインクは上記の成分の外に必要に

応じて、pH調整剤、粘度調整剤、表面張力調整剤等を包含し得る。上記のインクにおいて使用するpHの調整剤としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等の無機アルカリ剤、酢酸リチウム等の有機酸塩、有機酸や鉛酸等が挙げられる。

以上の如き本発明のインクは、25°Cにおける粘度が1～20cP、好ましくは1～15cPで、表面張力が30dyne/cm以上、好ましくは40dyne/cm以上で、pHが4～10程度の物性を有するのが好ましい。

本発明のインクを使用する記録方法は、特に限定されないが、特に記録方法としてはインクジェット方式が特に効果的である。

インクジェット方式としては従来公知のいずれの方式でもよく特に限定されないが、例えば、特開昭54-59936号公報に記載されている方式であり、熱エネルギーの作用を受けてインクに

急激な体積変化を生じさせ、この状態変化による作用力によってインクをノズルから吐出させる方針が特に有用である。

被記録材としては、一般の普通紙、上質紙、コート紙、OHP等用のプラスチックフィルム等いずれの被記録材でも使用することが出来るが、特にコート紙を用いた場合に顕著な効果が奏される。

これらのコート紙とは、普通紙や上質紙等の紙を基材として、その表面に顔料とバインダーとなるなるインク受容層を設けてインクによる発色性、鮮明性、ドット形状等の改善を目的としたものである。

これらのコート紙の場合には顔料としてBET比表面積が35～650m²/gの合成シリカ等の微細な顔料を用いたものが発色性や鮮明性に優れた画像を与えるが、従来のインクを用いた場合には、その理論的理由は不明ながら、画像が時間経過と共に画像の変褪色が顕著となり、又、これらのコート紙と同様に紙基材上に顔料とバインダー

1 1

からなる薄い層を設け、この層中に基材である紙の繊維が混在している被記録材も同様な問題を生じている。

以上の如きコート紙において、本発明のインクを用いて画像を形成しても上記の如き変褪色を殆ど生じない。従って本発明によれば、BET比表面積が35～650m²/gの顔料を用いたコート紙は勿論、それ以下のBET比表面積の顔料を用いたコート紙、更には普通紙、その他任意の被記録材を用いて長期間室内変褪色を生じない記録画像を提供することが出来る。

尚、インクジェット方式による記録方法及び上記の如き種々の被記録材は公知であり、又、本出願人等により種々提案されているが、これらの記録方法及び被記録材はいずれも本発明においてそのまま使用出来る。

(実施例)

次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。尚、文中部とあるのは特に断りの無い限り重量基準である。

1 2

実施例

(1) 染料の調製

前記方法を用いて本発明で使用する染料を、下記第1表の市販染料と一般式(A)の化合物とかく調製した。

第1表

No.	市販染料	一般式(A)化合物の番号	造塩基数
1	C.I.アシッドレッド35	4	1
2	同上	7	1
3	C.I.ダイレクトブルー86	1	1
4	同上	8	1
5	C.I.7-ドブロッサム2	5	2
6	同上	2	1
7	同上	10	2

註 造塩基数：一般式(A)の化合物と造塩した染料1分子中のスルホン酸基の数

(2) インクの調製

上記で得た染料No.1～7を用いて下記第2表に示す組成のインクを調製した。尚、水として脱イ

オン水を使用した。

第2表

No.	インク成分	使用量
1	No.1の染料 ジエチレングリコール 水	3部 30部 67部
2	No.2の染料 グリセリン エタノール 水	4部 20部 10部 66部
3	No.3の染料 ジエチレングリコール ジエチレングリコールモノメチルエーテル 水	4部 20部 15部 61部
4	No.4の染料 ポリエチレングリコール 300 水	3部 25部 72部
5	No.5の染料 ジエチレングリコール 水	3部 25部 72部
6	No.6の染料 トリエチレングリコール N-メチル-2-ピロリドン 水	3部 15部 15部 67部
7	No.7の染料 ジエチレングリコール イソプロピルアルコール 水	4部 20部 5部 71部

1 5

比較例

実施例の染料No.1～7に代えてカウンターイオンが全てナトリウムイオンである上記染料に対応する染料を用い、下記第3表に示す組成のインクを調製した。

第3卷

No.	インク成分	使用量
1	C.I.アッシュドレッド 35 ジエチレングリコール 水	3部 30部 67部
2	C.I.アッシュドレッド 35 グリセリン エタノール 水	4部 20部 10部 66部
3	C.I.ダイレクトブルー 86 ジエチレングリコール ジエチレングリコールモノメチ ルエーテル 水	4部 20部 15部 61部
4	C.I.ダイレクトブルー 86 ポリエチレングリコール 300水 水	3部 25部 72部
5	C.I.フードブラック 2 ジエチレングリコール 水	3部 25部 72部

1 7

(3) 使用例

前記実施例のインクを孔径0.45μmのフィルターで加圧濾過して使用した。

これらのインクを発熱素子をインクの吐出エネルギー源として利用したインクジェットプリンタ BJ-130A(キヤノン製、ノズル数48本)に搭載して、下記の被記録材A及びBに15mm×30mmのベタ印字をした後、変褪色の促進法としてオゾン濃度が常に $10 \pm 5 \text{ ppm}$ の範囲に保たれる遮光された槽内に印字物を120分間放置して、試験前後の印字物の色差(ΔE^*ab)を測定した(JIS Z8730に準拠)ところ、いずれの場合も ΔE^*ab 値は8以下であり、変褪色の程度は少なく、良好な結果が得られた。

被記録材 A : インクジェット用コート紙 : マットコート NM (商品名 : 三菱製紙
型)

被記録材 B : キヤノン製ピクセルプロ用専用指
定紙

6	C.I. フードブラック 2 トリエチレングリコール N-メチル-2-ピロリドン 水	3部 15部 15部 67部
7	C.I. フードブラック 2 ジエチレングリコール イソプロピルアルコール 水	4部 20部 5部 71部

使用例

上記インクを用い実施例1と同様に印字物を作成し、同様のオゾン試験を行ったところ、全ての場合に ΔE^{*ab} 値は2.3以上であった。

(幼 果)

以上の如く本発明によれば、耐変褪色性に優れた画像を形成することが可能となった。

特許出願人 キヤノン株式会社
代理人 弁理士 吉田 勝広